

BLUE LASER DVD-R DISK USING OPTICAL DATA STORAGE MATERIALS**Publication number:** WO9917284**Publication date:** 1999-04-08**Inventor:** HUA ZHONGYI (CN); CHEN GUORONG (CN)**Applicant:** HUA ZHONGYI (CN); CHEN GUORONG (CN)**Classification:****- International:** **G03C1/72; G03C1/73; G11B7/0045; G11B7/243; G11B7/244; G11B7/249; G03C1/72; G03C1/73; G11B7/00; G11B7/24;**
(IPC1-7): G11B7/24**- european:** G11B7/0045R; G11B7/249**Application number:** WO1998CN00070 19980504**Priority number(s):** CN19971006630 19970926**Also published as:**

US6214431 (B1)

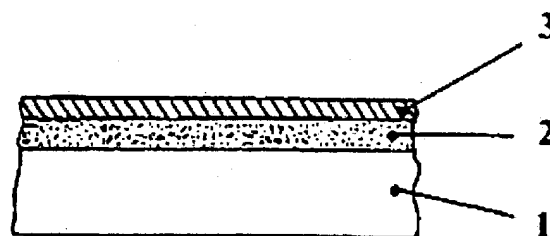
Cited documents:

US4574366

US4731756

Report a data error here**Abstract of WO9917284**

The present invention provides a new information storage material, nonstoichiometric metal organic complex Ag¹- beta (TCNQ), which is particularly suitable for digital video disk (DVD-R) written by blue laser (wavelength 450 nm) and red laser (wavelength 650 nm), wherein, Ag is metal element silver, TCNQ is tetracyano-p-quinodimethane C₁₂H₄N₄, beta is a parameter chosen by its performance and $\beta \leq 0.4$. The material can produce apparent absorption change under the incidence of the above-mentioned two type wavelength lasers. When used as optical recording medium, it has the characteristics of high signal to noise ratio, fast response and low cost. Moreover, its real erase-write numbers can be up to more than 20 times and its performance is superior to general DVD-R.

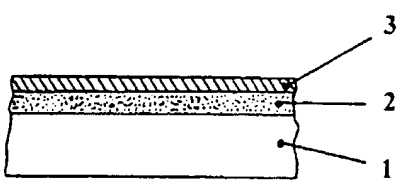


Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

PCT

世界知识产权组织
国际局

按照专利合作条约 (PCT) 所公布的国际申请

(51) 国际专利分类号: G11B 7/24	A1	(11) 国际公布号: WO99/17284 (43) 国际公布日: 1999年4月8日(08.04.1999)
(21) 国际申请号: PCT/CN98/00070 (22) 国际申请日: 1998年5月4日(04.05.1998) (30) 优先权: 97106630.2 1997年9月26日(26.09.1997) CN (71)(72) 发明人/申请人: 华中一(HUA, Zhongyi) [CN/CN]; 中国上海市邯郸路220号, 邮政编码:200433, Shanghai (CN). (72) 发明人;及 (75) 发明人/申请人(仅对美国): 陈国荣(CHEN, Guorong) [CN/CN]; 中国上海市邯郸路220号, 邮政编码:200433, Shanghai (CN). (74) 代理人: 上海专利商标事务所(SHANGHAI PATENT & TRADEMARK LAW OFFICE); 中国上海市桂平路435号, 邮政编码:200233, Shanghai (CN).		(81) 指定国: JP, US 本国际公布: 包括国际检索报告。
(54) Title: BLUE LASER DVD-R DISK USING OPTICAL DATA STORAGE MATERIALS (54) 发明名称: 蓝光 DVD-R 用光信息存贮材料		
		
(57) Abstract <p>The present invention provides a new information storage material, nonstoichiometric metal organic complex $Ag_{1-\beta}$ (TCNQ), which is particularly suitable for digital video disk (DVD-R) written by blue laser (wavelength 450 nm) and red laser (wavelength 650 nm), wherein, Ag is metal element silver, TCNQ is tetracyano-p-quinodimethane $C_{12}H_4N_4$, β is a parameter chosen by its performance and $\beta \leq 0.4$. The material can produce apparent absorption change under the incidence of the above-mentioned two type wavelength lasers. When used as optical recording medium, it has the characteristics of high signal to noise ratio, fast response and low cost. Moreover, its real erase-write numbers can be up to more than 20 times and its performance is superior to general DVD-R.</p>		

(57) 摘要

本发明提出了一种特别适用于蓝光（波长为 450 纳米）和红光（波长为 650 纳米）的可写数字视频光盘（DVD-R）的新型信息存贮材料：非化学配比的金属有机络合物 $Ag_{1-\beta}(TCNQ)$ ，其中，Ag 为金属元素银；TCNQ 为四氰基对醌二甲烷 $C_{12}H_4N_4$ ， β 是根据性能需要加以选择的参数，且 $\beta \leq 0.4$ 。该材料在上述两种波长的激光照射下会产生明显的吸收变化，当用作光盘记录媒质时，具有信噪比高、反应快速、价格低廉等特点；且实际擦写次数可达 20 次以上，性能优于一般的 DVD-R。

以下 内 容 仅 供 参 考

在按照 PCT 所公布的国际申请小册子首页上所采用的 PCT 成员国国家代码如下：

AE 阿拉伯联合酋长国	DK 丹麦	KP 朝鲜民主主义人民共和国	PT 葡萄牙
AL 阿尔巴尼亚	EE 爱沙尼亚	KR 韩国	RO 罗马尼亚
AM 亚美尼亚	ES 西班牙	KZ 哈萨克斯坦	RU 俄罗斯联邦
AT 奥地利	FI 芬兰	LC 圣卢西亚	SD 苏丹
AU 澳大利亚	FR 法国	LI 列支敦士登	SE 瑞典
AZ 阿塞拜疆	GA 加蓬	LK 斯里兰卡	SG 新加坡
BA 波斯尼亚-黑塞哥维那	GB 英国	LR 利比里亚	SI 斯洛文尼亚
BB 巴巴多斯	GD 格拉纳达	LS 莱索托	SK 斯洛伐克
BE 比利时	GE 格鲁吉亚	LT 立陶宛	SL 塞拉利昂
BF 布基纳法索	GH 加纳	LU 卢森堡	SN 塞内加尔
BG 保加利亚	GM 冈比亚	LV 拉托维亚	SZ 斯威士兰
BJ 贝宁	GN 几内亚	MC 摩纳哥	TD 乍得
BR 巴西	GR 希腊	MD 摩尔多瓦共和国	TG 多哥
BY 白俄罗斯	GW 几内亚比绍	MG 马达加斯加	TJ 塔吉克斯坦
CA 加拿大	HR 克罗地亚	MK 前南斯拉夫马其顿共和国	TM 土库曼斯坦
CF 中非共和国	HU 匈牙利	ML 马里	TR 土耳其
CG 刚果	ID 印度尼西亚	MN 蒙古	TT 特立尼达和多巴哥
CH 瑞士	IE 爱尔兰	MR 毛里塔尼亚	UA 乌克兰
CI 科特迪瓦	IL 以色列	MW 马拉维	UG 乌干达
CM 喀麦隆	IN 印度	MX 墨西哥	US 美国
CN 中国	IS 冰岛	NE 尼日尔	UZ 乌兹别克斯坦
CU 古巴	IT 意大利	NL 荷兰	VN 越南
CY 塞浦路斯	JP 日本	NO 挪威	YU 南斯拉夫
CZ 捷克共和国	KE 肯尼亚	NZ 新西兰	ZA 南非
DE 德国	KG 吉尔吉斯斯坦	PL 波兰	ZW 津巴布韦

蓝光 DVD-R 用光信息存贮材料

技术领域

本发明涉及一种适于用蓝光和红光存储信息的可写数字视频光盘（DVD-R）的光致变色材料以及应用这种材料的光盘。

背景技术

1996 年 11 月问世的数字视频光盘（DVD），引起了全球性的关注，被誉为“二十一世纪的存储器”。这是因为相对于现有各种形式的光盘，DVD 具有更高的密度和全数字化，为电视、音响、通讯、计算机和数据存储等各方面开辟了全新的领域。依照经协商后的国际现行标准，DVD 采用与激光唱片（CD）相同尺寸的基板，直径为 120 毫米。它可以双面播放，仅单面的记录容量就有 4.7 吉字节，为同面积 CD（容量为 650 兆字节）的 7 倍。因为其存储量大，所以当用于播放影视节目时，时间长达 133 分钟，足以完整地容纳 1 部电影。另外，DVD 清晰度的理论值为 800 线，比现行电视好得多；音响则可用杜比环绕声（Dolby Surround）AC-3；还允许容纳 8 种不同的语言和 32 种不同的字幕。

现在国际上普遍认为，继续提高单位面积存储量仍是 DVD 进一步发展的方向。众所周知，光盘的存储密度与激光器的束斑大小密切相关。由于激光束斑的直径与波长成正比，所以要减小束斑尺寸就要缩短波长。以前，CD 和视频光盘（VCD）均使用红外激光器发出的波长为 780 纳米的激光束，而目前，DVD 则使用红色半导体激光器发出的波长为 650 纳米的激光束，其光点直径约 1 微米。如果 DVD 能使用波长为 450 纳米的蓝光，它的单面存储量就可以从 4.7 吉字节增加到大约 10 吉字节。对电影来说，一张双面的蓝光 DVD 能记录 2 部分分辨率相当于高清晰度电视（HDTV）的电影，而用红光的 DVD 是做不到的。所以提高 DVD 存储密度最可能采用的手段是使用具有蓝光波长的固体激光器。“蓝光 DVD”也因此被称为“下一代的 DVD”。

对于只读存储器（ROM）一类的普通 DVD 盘片，同最早的 CD 一样，信息的存储是通过在盘片上形成凹坑来实现的，因此不存在记录媒质的问题。对于可写入（录音或录象）一次的存储器，或 DVD-R，目前多数人寄希望于沿用过去制备可写 CD 的磁光（MO）材料或相变（PT）材料。其中，前者是一种稀土与过渡金属组成的合金。这种合金具有垂直于薄膜表面的易磁化轴，它利用激光退磁及附

加磁场作用下磁化强度取向的“正”和“负”来区别二进制中的“0”和“1”。后者一般是非晶的多元半导体，如 In_3SbTe_2 。这种材料可以在能量不同的激光脉冲作用下实现非晶态与晶态之间的结构转变。具体地说，用激光束照射薄膜表面，改变激光的功率和脉冲宽度，可以使被照射点的材料由非晶态转变为晶态或者由晶态回复到非晶态。材料在这两种状态下其反射率有很大的差别，因此可作为“0”和“1”的状态来记录和读取信息。虽然这两种材料都已逐步进入市场，但都还存在着若干不足之处。例如，MO 材料要求“先擦后写”，不能“直接重写”，因此写入时间较长，目前已有可能被淘汰；PT 材料则工艺要求复杂，成本较高。第三种材料为光致变色材料，它在一定功率的激光照射下，会产生光谱特性曲线的变化。它在光作用前后的反差较大、工作原理简单、驱动器部件较少、材料成本低廉，特别是它有望用“光子烧孔”技术进一步增大存储量，这是 MO 和 PT 材料所做不到的。但由于各种困难，过去国际上只有极少数单位在进行研究，也没有商品化。

发明内容

本发明的目的是提供一种能适用于蓝光 DVD-R 的光信息存贮材料，并且这种材料还适用于红光 DVD-R。

本发明的另一个目的是提供一种使用上述光信息存贮材料的光盘。

为了实现上述目的，本发明提供了一种光致变色材料——非化学配比的金属有机络合物 $\text{Ag}_{1-\beta}(\text{TCNQ})$ ，作为适用于蓝光和红光 DVD-R 的光信息存贮材料。其中，Ag 为金属元素银；TCNQ 为四氰基对醌二甲烷 $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_4$ ； β 是一个根据性能需要加以选择的参数，一般 $\beta \leq 0.4$ ，最好为 $0.1 \leq \beta \leq 0.2$ 。

应用上述材料制成的光盘，其基本结构包括基板、由上述材料在基板上形成的薄膜，以及在薄膜上形成的金膜。

本发明的金属有机络合物 $\text{Ag}_{1-\beta}(\text{TCNQ})$ 材料具有稳定的光致变色特性。这种材料在光的作用下会发生电荷转移，从而产生光性能的变化。特别是，这种材料在蓝光的色坐标即波长 450 纳米处具有最佳性能。具体地说，在用蓝色激光写入前后，其透射率呈现很大变化。因此，由此制得的光盘将具有良好的信噪比。

以上这种在光作用下产生色彩（光谱）的转变，经用喇曼光谱监测，证明确实是一种分子状态的变化。这种电荷转移过程，理论上十分快速。我们初步测定的结果大体上为 20 - 30 纳秒。因此在足够功率下，光盘的写入速率将非常快，这也是象 DVD-R 那样大规模容量存储器的必要条件。

由于能发射蓝光的固体激光器迄今尚处于研究阶段，因此市场上暂时还没有

一家厂家宣布能生产蓝光 DVD-R。而对产业部门来说，未来的发展最好能与目前的产品兼顾，即具有向下兼容的方案。已经知道，金属有机络合物有一个先天的特点，即写入功率几乎与波长无关。也就是说，在满足束斑大小的要求下，原则上可以使用任何激光器。而我们的薄膜材料恰恰在波长 650 纳米处还具有一个较大的反差区，因此本材料可先用类似于现用的红光 DVD 的激光器做红光 DVD-R；而在蓝色激光器商品化之后，可用同样材料制备蓝光 DVD-R。

还要特别指出的是，使用上述存贮材料的 DVD-R 实际上可以不止写入一次。实验证明可以重复擦写达 20 次以上。因此这种 DVD - R 将来有可能代替常用的 VHS 录像带、或用于数字照相机等，为发展其它重要的电子产品开辟了新的前景。

附图概述

图 1 为本发明一实施例的 DVD-R 剖面结构示意图；

图 2 为本发明一实施例薄膜在写入前后的光谱特性曲线。

本发明的较佳实施例

在本发明的一个较佳实施例中，选择参数 $\beta = 0.1$ 。首先，金属银 Ag 和四氰基对醌二甲烷 TCNQ 分别预先在真空中提纯，然后用物理蒸汽淀积法（PVD）在光学玻璃上制成厚度为 60 纳米的 $Ag_{0.9}(TCNQ)$ 薄膜。再用溅射法加上保护用的金膜，从而制成光盘。如图 1 所示，标号 1 表示玻璃基板；标号 2 表示 $Ag_{1-\beta}(TCNQ)$ 薄膜；标号 3 表示保护用的金膜。

图 2 是该较佳实施例中 $Ag_{0.9}(TCNQ)$ 薄膜的光谱特性曲线，其中曲线 a 表示该薄膜在受激光作用前（即“写入前”）的原始光谱特性，而曲线 b 则表示薄膜受激光作用后（即“写入后”）的光谱特性。可以看到，在波长 450 纳米处，薄膜写入前的透射率大于写入后的透射率，透射率之比为 3.5:1。另外在波长 650 纳米处，薄膜写入前的透射率小于写入后的透射率，透射率之比为 1:7。写入速度约 20 - 30 纳秒，重复擦写次数达 20 次以上。

实验还表明，这种络合物在红外激光、氮氛激光和固体激光等光源的作用下，写入功率都差不多，即写入功率几乎与写入激光的波长无关。因此，原则上可以使用任何气体或固体激光器作为写入光源。

在本发明的另一个实施例中，除选择 $\beta = 0.2$ 之外，其余与第一实施例相同。此时， $Ag_{0.8}(TCNQ)$ 薄膜在写入前后的透射率之比较第一实施例的略有下降，写入速度延迟约 10%，但重复擦写次数上升。

在本发明的又一个实施例中，选择 $\beta = 0.4$ ，这时金属络合物的化学式为 $\text{Ag}_{0.6}(\text{TCNQ})$ 。用与上述相同的方法制做光盘， $\text{Ag}_{0.6}(\text{TCNQ})$ 薄膜的厚度相同，保护膜也相同。此时在波长 450 纳米处， $\text{Ag}_{0.6}(\text{TCNQ})$ 薄膜在写入前后的透射率之比下降为 2:1，但重复擦写的次数可显著增加。

由以上实验结果可知，本发明的金属有机络合物 $\text{Ag}_{1-\beta}(\text{TCNQ})$ 材料适于制造 DVD-R 光盘，并且特别适用于蓝光 DVD-R。另外，在用该材料制造光盘时，一般要求 $\beta \leq 0.4$ ，最好 $0.1 \leq \beta \leq 0.2$ 。

以上虽然描述了本发明的较佳实施例，但它们仅作为举例而叙述，不是限制性的。应该理解，不脱离本发明作各种变化和更改对于本领域的熟练技术人员而言是显而易见的。包括这些变化和更改的本发明的范围由所附权利要求书限定。

权利要求书

1.一种可写数字视频光盘用光信息存贮材料，其特征在于，它是由金属银与有机材料四氰基对醌二甲烷构成的非化学配比的金属有机络合物 $Ag_{1-\beta}(TCNQ)$ ，其中 Ag 为金属元素银；TCNQ 为四氰基对醌二甲烷 $C_{12}H_4N_4$ ； β 是根据性能需要加以选择的参数，并且 $\beta \leq 0.4$ 。

2.如权利要求 1 所述的光信息存贮材料，其特征在于，所述参数 β 为 $0.1 \leq \beta \leq 0.2$ 。

3.一种光盘，它包括一基板和一层金膜，其特征在于，所述光盘还包括由权利要求 1 所述材料制成的薄膜，所述薄膜形成于所述基板上，并且所述金膜形成于所述薄膜上。

4.如权利要求 3 所述的光盘，其特征在于，所述薄膜由 $Ag_{0.9}(TCNQ)$ 材料制成，该薄膜在受到波长为 450 纳米的蓝光照射前后，透射率的比约为 3.5:1，而在受到波长为 650 纳米的红光照射前后，透射率之比约为 1:7。

5.如权利要求 4 所述的光盘，其特征在于，可以直接重写信息，且反复擦写次数大于 20 次。

6.如权利要求 3 所述的光盘，其特征在于，所述光盘适用于发射约 450 纳米波长蓝光的激光器。

7.如权利要求 3、4 或 6 所述的光盘，其特征在于，所述光盘还适用于发射约 650 纳米波长红光的激光器。

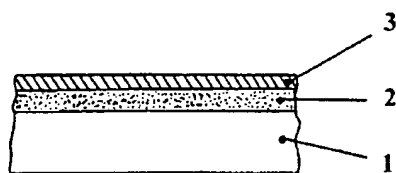


图 1

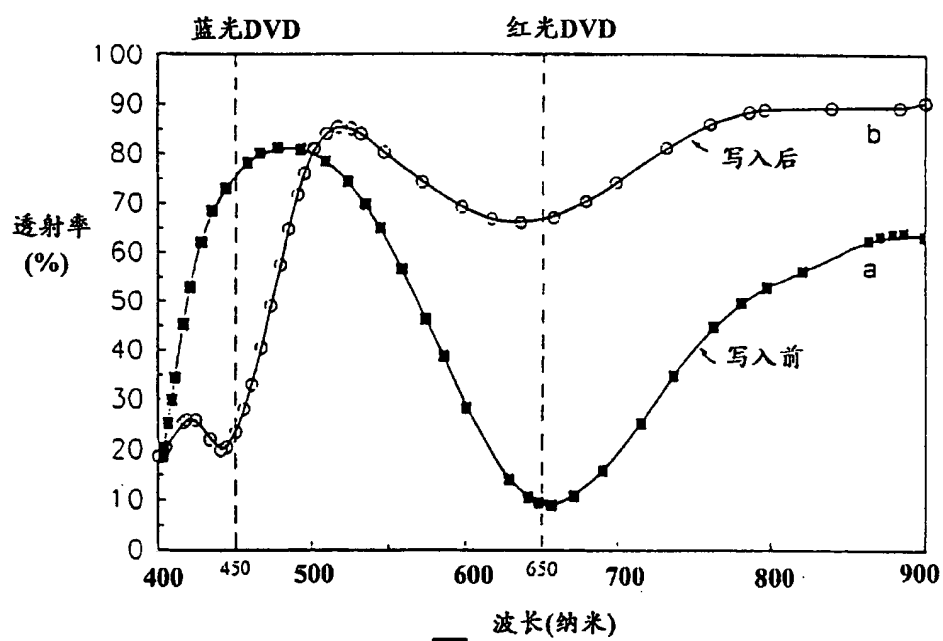


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
 PCT/CN98/00070

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁶ G11B7/24

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched(classification system followed by classification symbols)

IPC⁶ G11B7/24,11/00,11/03,9/00,G03C1/494,1/735,G11C11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the field searched

Patent applications published and patents announced by CPO since 1985

Electronic data base consulted during the international search(name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant claim No.
X	US4,574,366 (THE JOHNS HOPKINS UNIVERSITY) (04.03.86) Column 8 Lines 13-56, Claims 7, 8, 11, 17, Fig 3, 4, 8	1,3
X	US4,731,756 (THE JOHNS HOPKINS UNIVERSITY) (15.03.88) Column 8 Lines 13-56, Claims 8, 10, 11, 14, Fig 3, 4, 8	1,3
A	US4,574,366 Total	2,4-7
A	US4,731,756 Total	2,4-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason(as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18.July 1998(18.07.98)

Date of mailing of the international search report

13 AUG 1998 (13.08.98)

Name and mailing address of the ISA/

 The Chinese Patent Office
 6, Xitucheng Road, Haidian District,
 Beijing, 100088, China

Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

ZHOU Bin

Telephone No. 86-10-62093839



INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN 98/00070

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
US4,574,366	04.03.86	WO8403168	16.08.84
		DE3490035	21.03.85
		JP60500587	20.04.85
		GB2149809A1	19.06.85
		GB2149809B2	14.01.87
US4,731,756	15.03.88	NOT FOUND	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN98/00070

A. 主题的分类

IPC⁶ G11B7/24

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

IPC⁶ G11B7/24, 11/00, 11/03, 9/00, G03C1/494, 1/735, G11C11/00,

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

自 1985 年以来中国专利局公布的专利申请和公告的专利

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 包括相关段落的说明	相关的权利要求编号
X	US4,574,366 (THE JOHNS HOPKINS UNIVERSITY) (04.03.86) 第 8 栏 13-56 行, 权利要求 7, 8, 11, 17, 图 3, 4, 8	1, 3
X	US4,731,756 (THE JOHNS HOPKINS UNIVERSITY) (15.03.88) 第 8 栏 13-56 行, 权利要求 8, 10, 11, 14, 图 3, 4, 8	1, 3
A	US4,574,366 全文	2, 4-7
A	US4,731,756 全文	2, 4-7

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

“A” 明确表示了一般现有技术、不认为是特别相关的文件

“E” 在先文件, 但是在国际申请日的同一日或之后公布的

“L” 对优先权要求可能产生怀疑或者用来确定另一篇引用文件的公布日期或其它特殊理由而引用的文件(如详细说明)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他手段的文件

“P” 在国际申请日之前但迟于所要求的优先权日公布的文件

“T” 在国际申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件; 当该文件被单独使用时, 要求保护的发明不能认为是新颖的或不能认为具有创造性

“Y” 特别相关的文件; 当该文件与其他一篇或多篇这类文件结合在一起, 这种结合对本领域技术人员是显而易见的, 要求保护的发明不能认为具有创造性

“&” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

18.7 月 1998(18.07.98)

国际检索报告邮寄日期

13. 8 月 1998(13.08.98)

国际检索单位名称和邮寄地址

中国专利局

中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号:

86-10-62019451

授权官员

周 滨



电话号码: (86-10) 62019439

国际检索报告
同族专利成员的情报

国际申请号
PCT/CN 98/00070

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
US4,574,366	04.03.86	WO8403168	16.08.84
		DE3490035	21.03.85
		JP60500587	20.04.85
		GB2149809A1	19.06.85
		GB2149809B2	14.01.87
US4,731,756	15.03.88	无	